

**PCT**WELTORGANISATION FÜR GEISTIGES EIGENTUM  
Internationales BüroINTERNATIONALE ANMELDUNG VERÖFFENTLICHT NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE  
INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS (PCT)

<b>(51) Internationale Patentklassifikation <sup>6</sup> :</b> <b>C09C 1/28, C08K 9/02</b>	<b>A1</b>	<b>(11) Internationale Veröffentlichungsnummer: WO 98/22539</b> <b>(43) Internationales Veröffentlichungsdatum: 28. Mai 1998 (28.05.98)</b>
<b>(21) Internationales Aktenzeichen:</b> PCT/EP97/06066 <b>(22) Internationales Anmeldedatum:</b> 3. November 1997 (03.11.97) <b>(30) Prioritätsdaten:</b> 196 47 294.6 15. November 1996 (15.11.96) DE <b>(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten ausser US):</b> BAYER AKTIENGESellschaft [DE/DE]; D-51368 Leverkusen (DE). <b>(72) Erfinder; und</b> <b>(75) Erfinder/Anmelder (nur für US):</b> HOHEISEL, Werner [DE/DE]; Gerstenkamp 19, D-51061 Köln (DE). HOLM, Reimer [DE/DE]; Am Katterbach 32, D-51467 Bergisch Gladbach (DE). <b>(74) Gemeinsamer Vertreter:</b> BAYER AKTIENGESellschaft; D-51368 Leverkusen (DE).		<b>(81) Bestimmungsstaaten:</b> AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, CA, CH, CN, CU, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, GB, GE, GH, HU, ID, IL, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MD, MG, MK, MN, MW, MX, NO, NZ, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK, SL, TJ, TM, TR, TT, UA, UG, US, UZ, VN, YU, ZW, ARIPO Patent (GH, KE, LS, MW, SD, SZ, UG, ZW), eurasisches Patent (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), europäisches Patent (AT, BE, CH, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE), OAPI Patent (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, ML, MR, NE, SN, TD, TG).  <b>Veröffentlicht</b> <i>Mit internationalem Recherchenbericht.</i> <i>Vor Ablauf der für Änderungen der Ansprüche zugelassenen Frist. Veröffentlichung wird wiederholt falls Änderungen eintreffen.</i>
<b>(54) Title:</b> UV LIGHT ABSORBER, A MATRIX CONTAINING SAID ABSORBER, METHOD FOR FILTERING OUT ULTRAVIOLET RADIATION AND USE OF UV LIGHT ABSORBERS <b>(54) Bezeichnung:</b> UV-LICHTABSORBER, EINE MATRIX, ENTHALTEND DIESEN UV-LICHTABSORBER, EIN VERFAHREN ZUM HERAUSFILTERN ULTRAVIOLETTER STRAHLUNG UND DIE VERWENDUNG VON UV-LICHTABSORBERN <b>(57) Abstract</b> <p>The present invention relates to a novel, substantially improved UV radiation absorber, which can be used in a wide ultraviolet spectral region (UVA and UVB, that is, a wavelength of approximately 250 nm to 400 nm), a matrix containing said UV light absorber, a method for protection against UV radiation and the use of UV light absorbers to reduce UV radiation harming synthetic materials, contents in transparent containers and sun protective agents in the field of cosmetics.</p> <b>(57) Zusammenfassung</b> <p>Die vorliegende Erfindung betrifft einen neuen, wesentlich verbesserten UV-Licht absorber, der für einen breiten ultravioletten Spektralbereich (UVA und UVB, d.h. einer Wellenlänge von etwa 250 nm bis 400 nm) wirkt, eine Matrix, enthaltend diesen UV-Lichtabsorber, ein Verfahren zum Schutz vor der ultravioletten Strahlung und die Verwendung von UV-Lichtabsorbem zur Abschwächung schädlicher UV-Strahlung für Kunststoffe, für Inhalte von transparenten Behältern und für Sonnenschutzmittel im Kosmetikbereich.</p>		

5 UV-Lichtabsorber, eine Matrix, enthaltend diesen UV-Lichtabsorber, ein Ver-  
fahren zum Herausfiltern ultravioletter Strahlung und die Verwendung von  
UV-Lichtabsorbern

Die vorliegende Erfindung betrifft einen neuen, wesentlich verbesserten UV-Licht-  
absorber, der für einen breiten ultravioletten Spektralbereich (UVA und UVB, d.h.  
einer Wellenlänge von etwa 250 nm bis 400 nm) wirkt, eine Matrix, enthaltend  
diesen UV-Lichtabsorber ein Verfahren zum Schutz vor der ultravioletten  
10 Strahlung und die Verwendung von UV-Lichtabsorbern zur Abschwächung  
schädlicher UV-Strahlung für Kunststoffe, für Inhalte von transparenten Behältern  
und für Sonnenschutzmittel im Kosmetikbereich.

Bekannt ist, daß UV-Strahlung schon in einer Intensität, wie sie vom Sonnenlicht  
auf die Erdoberfläche gelangt, für viele Substanzen schädigend wirkt. Bei Kunst-  
stoffen wie z.B. Polycarbonat, Polyurethan usw. werden durch UV-Bestrahlung  
15 Radikale gebildet, die das Material zersetzen. Dies äußert sich in einer zuneh-  
menden Vergilbung und Versprödung des Materials. Dieser Prozeß nimmt zwar  
mit zunehmender Wellenlänge stark ab, kann aber aufgrund der gleichzeitig zu-  
nehmenden spektralen Strahldichte des Sonnenlichtes an der Erdoberfläche bis  
20 heran zu einer Wellenlänge von etwa 400 nm nicht vernachlässigt werden. Aber  
auch andere Materialien, wie z.B. Holz, Farben, Beschichtungen können empfind-  
lich auf UV-Strahlung sein und müssen entsprechend geschützt werden. Viele  
Lebensmittel müssen bei Lagerung im Sonnenlicht in solchen Behältern aufbe-  
wahrt werden, die keine UV-Strahlung ins Innere durchlassen. Nicht zuletzt  
25 werden UV-Lichtabsorber für Sonnenschutzmittel im Kosmetikbereich benötigt,  
die auch im UVA-Bereich einen hohen Lichtschutzfaktor aufweisen, um die Haut  
optimal vor der für sie schädlichen UV-Strahlung zu schützen. In allen hier be-  
schriebenen Anwendungen ist ein hohes Absorptionsvermögen des einzusetzenden  
UV-Lichtabsorbers im gesamten UV-Bereich, d.h. einer Wellenlänge von etwa 250  
30 nm bis 400 nm bei gleichzeitiger hoher, möglichst farbneutraler Transparenz  
wünschenswert.

Ein UV-Lichtabsorber, wie er in den obigen Beispielen bei Außenanwendungen  
benötigt wird, kann durch Einbringen eines UV-Lichtabsorbers in das Volumen  
des zu schützenden Objektes oder durch eine UV-lichtabsorbierende Beschichtung  
35 seiner Oberfläche erreicht werden. Insbesondere bei einer Beschichtung von Poly-  
mermaterialien, wie z.B. Polycarbonat, muß die Abschirmung auch des UVA-

Lichtes annähernd vollständig sein, da sich ansonsten Abbauprodukte des Polymers in der Grenzschicht zwischen Beschichtung und Polymer anreichern können und diese Beschichtung somit vorzeitig abgelöst und zerstört wird.

5 Als UV-Lichtabsorber werden bisher meistens organische Verbindungen verwendet, die in dem relevanten Wellenlängenbereich eine molekulare Absorptionsbande aufweisen und nicht im sichtbaren Spektralbereich absorbieren.

10 Nachteilig bei diesen Verbindungen ist ihre relativ geringe Witterungsbeständigkeit, d.h. sie können bei Bewitterung aus dem Substrat ausdampfen, auswaschen und/oder ausbleichen. Als Sonnenschutzmittel im Kosmetikbereich müssen zum Erreichen eines hohen Sonnenschutzfaktors relativ hohe Konzentrationen des UV-Lichtabsorbers verwendet werden, die bei einer zunehmenden Anzahl von Menschen allergische Reaktionen auslösen oder andere Unverträglichkeiten bewirken können.

15 Als UV-Lichtabsorber werden jedoch auch solche vorgeschlagen, die anorganische Festkörpermateriale in partikulärer Form enthalten und in Form einer Suspension als Schicht auf das zu schützende Material aufgebracht oder in dasselbe eingearbeitet werden. Diese anorganischen Partikel können je nach deren Größe und Wahl des Materials Bereiche des schädlichen UV-Lichtes absorbieren und/oder streuen. Dabei ist die Absorption der Streuung von Licht vorzuziehen, da insbesondere bei  
20 einer Einarbeitung der Partikel in das zu schützende Material gestreute Photonen dieses weiterhin schädigen können. Weiter führt ein zu großer Streuanteil des Lichts zu einer Trübung des zu schützenden Materials. Aus Absorption and Scattering of Light by Small Particles, C. F. Bohren, D. R. Huffman, S. 93 bis 104 und 130 bis 141, 1983 ist bekannt, daß mit abnehmender Größe der Partikel deren  
25 Absorptionsvermögen von Licht höher ist als deren Fähigkeit, Licht zu streuen. Für einen transparenten UV-Lichtabsorber sind also nur sehr kleine Partikel geeignet. Um auch Farblosigkeit des UV-Lichtabsorbers zu gewährleisten, muß das Material der Partikel eine Absorptionskante im Wellenlängenbereich zwischen etwa 300 nm und 400 nm besitzen. Nach WO 93/ 06164 eignen sich für eine solche Wirkung  
30 Materialien mit einer Bandlücke zwischen 2,8 eV und 4,1 eV, was einem Wellenlängenbereich zwischen 303 nm und 445 nm entspricht. Für diesen Anwendungszweck werden aus dieser Materialklasse u.a. bereits  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{ZnO}$ ,  $\text{CeO}_2$ ,  $\text{SiC}$  eingesetzt, siehe z.B. WO 93/06164, WO 95/09895 und WO 92/21315.

UV-Lichtabsorber, die Partikel aus den oben genannten anorganischen Verbindungen enthalten, haben jedoch den Nachteil, daß aufgrund einer sich über weite Teile des UVA-Bereichs (320 nm bis 400 nm) erstreckenden Absorptionskante und/oder eines relativ kleinen absoluten Absorptionswirkungsquerschnittes hohe Partikelkonzentrationen notwendig sind, um Licht in dem gesamten UVA-Bereich genügend zu absorbieren. Die dadurch notwendigen hohen Partikelkonzentrationen haben dann aber eine größere Trübung zur Folge und bergen die Gefahr einer geringeren mechanischen Belastbarkeit der Polymermatrix.  $\text{TiO}_2$  als bisher bekanntestes UV-lichtabsorbierendes Partikel ist zudem photokatalytisch aktiv, so daß diese umhüllt werden müssen, um das zu schützende Medium nicht durch solche Radikalbildung zu schädigen, die von dem Partikel selbst initiiert wird.

Aus WO 96/16114 ist jedoch auch feinteiliges Silicium als UV-Lichtabsorber bekannt. Die dort beschriebenen Teilchen haben den Nachteil, daß deren UV-absorbierende Eigenschaften durch eine stattfindende Agglomeration nachlassen.

Aufgabe der vorliegenden Erfindung war daher die Bereitstellung von UV-Lichtabsorbern, die die im Stand der Technik bekannten Nachteile nicht aufweisen.

Es wurde gefunden, daß UV-Lichtabsorber, enthaltend überwiegend Partikel aus Silicium und/oder aus festen Verbindungen, in denen Silicium im stöchiometrischen Überschuß vorliegt, mit einem mittleren Durchmesser von kleiner als 120 nm, wobei diese Partikel zusätzlich von einer Oxidschicht mit einer Dicke von 1 nm bis 300 nm umgeben sind, über vorteilhafte Eigenschaften, wie hohe Transparenz im sichtbaren Spektralbereich bei niedrigeren Partikelkonzentrationen, hohe Stabilität an Luft, hohe Umwelt- und Bioverträglichkeit und vollständige Abwesenheit von photokatalytischen Aktivitäten sowie das Herausfiltern von Licht im UVA- und UVB-Bereich mit hoher Effizienz, verfügen. Sie sind zur Einarbeitung in Polymermaterialien, in Beschichtungsmaterialien, in Farben, in Kosmetika und ähnlichen Materialien geeignet. Sie sind besonders nützlich, wenn diese Materialien dem Sonnenlicht ausgesetzt sind und sie sich selbst oder andere, darunter liegende Stoffe geschützt werden sollen.

Gegenstand der Erfindung sind daher UV-Lichtabsorber, die Partikel aus Silicium und/oder aus festen Verbindungen, in denen Silicium im stöchiometrischen Überschuß vorliegt, mit einem mittleren Durchmesser von kleiner als 120 nm, ent-

halten, wobei diese Partikel zusätzlich von einer Oxidschicht mit einer Dicke von 1 nm bis 300 nm umgeben sind.

Unter mittlerem Durchmesser ist das Maximum der Anzahlverteilung zu verstehen.

Bei elementarem Silicium handelt es sich um amorphes oder kristallines Silicium, bevorzugt um kristallines Silicium. Die Größe der Siliciumpartikel liegt vorzugsweise zwischen 1 nm und 120 nm, besonders bevorzugt zwischen 1 nm und 70 nm, ganz besonders bevorzugt zwischen 10 nm und 50 nm. Vorzugsweise weisen diese Partikel eine Größenverteilung mit einer maximalen Halbwertsbreite von 40 nm auf. Siliciumpartikel mit diesem mittleren Durchmesser werden vorzugsweise mittels Gasphasenreaktion (CVR) nach dem im US-A 5 472 477 beschriebenen Verfahren hergestellt. Ebenfalls möglich ist die Herstellung gemäß J. Phys. Chem., 97, S. 1224 bis 1230 (1993), J. Vac. Sci. Technol. A10, S. 1048 (1992) sowie Int. J. Heat Mass Transfer 31, S. 2236 (1988).

Unter den Begriff feste Verbindungen fallen bei Raumtemperatur feste Verbindungen, wie z.B. Silicide,  $\text{CaSi}_2$  und/oder  $\text{BaSi}_2$ . Unter den Begriff Verbindungen in denen Silicium in stöchiometrischem Überschuß vorliegt, fallen vorzugsweise Verbindungen der Formel  $\text{Si}_x\text{Z}_{1-x}$  mit  $0,5 < x \leq 1$ , bevorzugt  $x > 0,7$  und  $\text{Z} = \text{C}, \text{N}, \text{O}, \text{Ge}, \text{Ca}, \text{Ba}$  und  $\text{Sr}$ . Die Anwesenheit anderer Materialien verschiebt die energetische Lage der Absorptionskante in gewissen Grenzen und modifiziert die Form der Kante. Als feste Verbindungen sind hierbei  $\text{Si}_x\text{C}_{1-x}$  oder  $\text{Si}_x\text{Ge}_{1-x}$  bevorzugt.

In einer bevorzugten Ausführungsform der Erfindung weisen die festen Verbindungen, in denen Silicium im stöchiometrischen Überschuß vorliegt, eine Kern-Hüllen-Struktur auf. Der mittlere Durchmesser der Partikel ist vorzugsweise kleiner als 120 nm, besonders bevorzugt kleiner als 100 nm, ganz besonders bevorzugt kleiner 50 nm ist. Diese weisen vorzugsweise eine Teilchengrößenverteilung mit einer maximalen Halbwertsbreite von 40 nm auf. Bevorzugt ist dabei, daß dieser aus einem Kern aus Titannitrid und einer Hülle aus Silicium besteht, wobei der Silicium-Volumenanteil mindestens 30 % je Partikel ist.

In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform der Erfindung enthält der UV-Lichtabsorber Hüllenpartikel in Form einer festen Verbindung, bestehend aus Silicium und solchen Materialien, die im roten Spektralbereich

(600 nm <  $\lambda$  < 700 nm) stärker absorbierend sind als die im blau-grünen (400 nm <  $\lambda$  < 550 nm) Spektralbereich.

Die Herstellung der festen Verbindungen, inklusive derer mit Kern-Hüllen-Struktur kann z.B. durch eine thermische Zersetzung eines Silicium-enhaltenden Gases, wie z.B. Silanen, Organosilanen oder  $\text{SiCl}_4$ , durchgeführt werden, so daß ein Aerosol entsteht (siehe J. Phys. Chem., 97, S. 1224 bis 1230 (1973), J. Vac. Sci. Technol. A10, S. 1048 (1992)). Durch Beimischungen weiterer Gase, die beispielsweise Germanium oder Kohlenstoff enthalten, resultieren entsprechend stöchiometrisch zusammengesetzte Verbindungen. Im Fall von festen Verbindungen mit einer Kern-Hüllen-Struktur wird zunächst der Kern mittels der zuvor beschriebenen Verfahren hergestellt und anschließend mittels Zersetzung oder Reaktion in der Gasphase entsprechend zusammengesetzter Gase, wie z.B.  $\text{SiH}_4$  oder  $\text{SiCl}_4$  zusammen mit  $\text{H}_2$ , die Hülle aufgebracht. Die thermische Zersetzung kann in einem Gasphasenreaktor, bevorzugt in einem CVR (Chemical Vapor Reaktion)-Reaktor, oder auch durch Laserabsorption (siehe Int. J. Heat Mass Transfer, 31, S. 2239 (1988)) stattfinden. Die thermische Zersetzung von Gasen eignet sich besonders zur Herstellung kristalliner Partikel. Ebenfalls möglich ist die Herstellung über ein PECVD (Plasma Enhanced Chemical Vapor Deposition)-Verfahren (siehe J. Vac. Sci. Technol., A10, S. 1048 (1992)). Im letzten Verfahren entstehen amorphe Partikel, die durch eine thermische Nachbehandlung kristallinisiert werden können (siehe Nanostructured Materials, Vol. 6, S. 493 bis 496 (1995)).

In einer bevorzugten Ausführungsform sind die Partikel kugelförmig. Teilchen mit einer Größe von unter 100 nm neigen bekannterweise in der Praxis zu einer verstärkten Agglomeration. Dadurch entsprechen die vorteilhaften optischen Eigenschaften der isolierten Einzelteilchen wie geringe Lichtstreuung und/oder Lage der Absorptionsbanden nicht den vorausberechneten Werten. Es wurde nun gefunden, daß die erfindungsgemäßen Teilchen des UV-Lichtabsorbers optisch wie nicht agglomerierte Einzelteilchen wirken. Die Teilchen sind in diesem Fall dann elektromagnetisch entkoppelt. Dadurch behält man also trotz Agglomeration der umhüllten Primärteilchen die optischen Eigenschaften von isolierten Teilchen. Die im UV-Lichtabsorber enthaltenen Siliciumteilchen sind vorzugsweise von einer Oxidschicht mit einer Dicke von 1 nm bis 300 nm, besonders bevorzugt von 10 nm bis 100 nm, umgeben. Vorteilhaft bei einer Silicium-Oxidschicht ist weiterhin, daß der Brechungsindex im sichtbaren Spektralbereich sehr ähnliche Werte hat wie die vor der UV-Strahlung zu schützenden Medien, wie z.B.: Polycarbonat, Polyurethan,

Wasser/Öl-Emulsionen etc. Dadurch verringert sich die lichtstreuende Wirkung und die Matrix bleibt transparent. Diese Oxidschicht kann z.B. durch Zudosierung von Sauerstoff in den CVR-Reaktor nach der Herstellung der Partikel erfolgen.

5 In einer bevorzugten Ausführungsform enthält der erfindungsgemäße UV-Lichtabsorber zusätzlich Partikel aus Oxiden und/oder Nitriden von Metallen, die im roten Spektralbereich von  $600 \text{ nm} < \lambda < 700 \text{ nm}$  stärker absorbieren als im blau-grünen Spektralbereich von  $400 \text{ nm} < \lambda < 550 \text{ nm}$ . Als solche Zusätze kommen Partikel aus Titannitrid mit einem mittleren Durchmesser von 1 nm bis 400 nm, bevorzugt 10 nm bis 120 nm oder Agglomerate aus diesen Titannitrid-Primärpartikeln in  
10 Betracht. Deren Herstellung kann z.B. gemäß US-A 5 472 477 erfolgen. In einer bevorzugten Ausführungsform enthält der UV-Lichtabsorber neben Silicium-Partikeln auch TiN-Partikel mit einem mittleren Durchmesser von 10 bis 120 nm. Dieser UV-Lichtabsorber wirkt sehr effektiv im UVA-Bereich und gewährleistet gleichzeitig eine Farbneutralität bei hoher Transparenz. Ebenfalls bevorzugt sind  
15 Zusätze in Form von Partikeln aus Aluminium-Natrium-Silikaten (Ultramarine Pigmente), z.B. erhältlich bei der Firma Nubiola S.A., unter der Bezeichnung Nubix<sup>®</sup> Pigmente. Weiterhin können sie als Zusätze blaue anorg. Farbpigmente z.B. aus Eisen(III)hexacyanoferrat(II) enthalten.

20 In einer weiteren Ausführungsform der Erfindung besteht der UV-Lichtabsorber vorzugsweise aus einer Mischung aus den Silizium enthaltenden Partikeln und aus Partikeln der folgenden Gruppe: Siliciumcarbid und/oder Oxiden der Metalle Titan, Cer, Wolfram, Zink, Zinn sowie Eisen. Durch solche Mischungen läßt sich die Absorptionskante insbesondere deren Steilheit manipulieren. Die Partikelgröße der zugemischten Partikel liegt vorzugsweise zwischen 1 nm und 200 nm. Auch  
25 diese sind u.a. nach dem in US-A 5 472 477 beschriebenen Verfahren erhältlich.

Der erfindungsgemäße UV-Lichtabsorber kann in der zu schützenden Matrix gleichmäßig dispergiert vorliegen, dort eingearbeitet sein (Matrixmodifikation), an der Oberfläche angereichert oder auf diese z.B. als Lack aufgetragen sein. Gegenstand der Erfindung ist zudem eine Matrix, enthaltend 0,001 bis 30 Atom-%  
30 mindestens eines erfindungsgemäßen UV-Lichtabsorbers. Bei der Matrix handelt es sich um Kunststoffe, Beschichtungen, Lacke, Farben, Holz, Kosmetika und/oder Glas. In der zu schützenden Matrix liegt der erfindungsgemäße UV-Lichtabsorber bevorzugt in Anteilen von 0,01 % bis 10 % vor. Alle %-Angaben beziehen sich dabei auf Atomprozent.

Gegenstand der Erfindung ist zudem ein Verfahren zum Schutz vor ultravioletter Strahlung, wonach in das zu schützende Material mindestens ein erfindungsgemäßer UV-Lichtabsorber eingearbeitet oder auf dieses als Schutzschicht aufgetragen wurde. Geeignete Einarbeitungsverfahren sind z.B. Einrühren oder Eindispergieren. Das Auftragen der Schutzschicht kann ebenfalls nach gängigen Verfahren mittels Aufdampfen oder Aufstreichen erfolgen. Bei den zu schützenden Materialien (Matrix) handelt es sich z.B. um Kunststoffe, Beschichtungen, Lacke, Farben oder Holz. Kunststoffe können beispielsweise sein Polycarbonat, Polyurethan, Polyester, Polyimid, Polyamid und/oder Polyacrylnitril. Weiter kann durch die Einarbeitung in oder durch das Aufbringen einer Beschichtung auf die oben genannten Materialien, aber auch durch die Einarbeitung in oder das Aufbringen einer Beschichtung auf für UV-Licht unempfindliche Materialien wie z.B. Gläser, der Inhalt von Behältern, die aus diesen Materialien hergestellt sind, von einer schädlichen UV-Strahlung geschützt werden. Die erfindungsgemäßen UV-Lichtabsorber sind darüber hinaus besonders nützlich in Kosmetika, um die Haut vor der schädlichen Wirkung des UV-Anteils in der Sonnenstrahlung zu schützen.

Um die vorteilhafte Wirkung der Erfindung zu demonstrieren, wurde die Extinktion bevorzugter UV-Lichtabsorber berechnet. Dazu wurde die Optische Dichte OD als Funktion des Teilchendurchmessers  $d$  und der Lichtwellenlänge  $\lambda$  berechnet. Sie ist wie folgt definiert:

$$OD(d, \lambda) = \log_{10} \frac{I_0}{I} = \frac{6}{\pi \cdot \ln(10)} \cdot \frac{C_{\text{ext}}(d, \lambda) \cdot c \cdot z}{d^3 \cdot \rho}$$

Dabei ist  $I_0$  die einfallende Lichtintensität,  $I$  ist die in  $180^\circ$  transmittierte Lichtintensität,  $C_{\text{ext}}$  ist der Extinktionswirkungsquerschnitt, der sich aus der Summe des Absorptionsquerschnittes  $C_{\text{Streu}}$  zusammensetzt,  $c$  ist die Konzentration der Partikel im Medium,  $z$  ist die Schichtdicke und  $\rho$  ist die Dichte des Partikelmaterials. Der Extinktionswirkungsquerschnitts  $C_{\text{ext}}$  für untereinander nicht wechselwirkende Einzelteilchen wurde mit Hilfe des bekannten Formalismus der Mie-Theorie berechnet (siehe z.B. Absorption and Scattering of Light by Small Particles, S. 93 bis 104 (1983)). Zur Berechnung von  $C_{\text{ext}}$  als Funktion der Wellenlänge von Teilchen mit einem geringen Abstand untereinander, d.h. mit Berücksichtigung einer Teilchen-Teilchen-Wechselwirkung, wurde eine verallgemeinerte Mie-Theorie verwendet (siehe z.B. Applied Optics 32, 6173 (1993)). Die in diese



Berechnungen eingehenden materialabhängigen Parameter sind der komplexe Brechungsindex des betrachteten Materials und der Brechungsindex des umgebenden Mediums. Für das umgebende Medium wurde exemplarisch ein für Kunststoffe und Gläser typischer Wert von  $n_{\text{med}} = 1,55$  verwendet. Die Abhängigkeit der komplexen Brechungsindices von der Wellenlänge können je nach verwendeter Literaturquelle voneinander abweichen. Deshalb wurden für die hier vorgestellten Beispielrechnungen zunächst verschiedene Literaturquellen miteinander verglichen und die am zuverlässigsten erscheinenden verwendet. Im einzelnen wurden folgende Literaturquellen benutzt: Absorption and Scattering of Light by Small Particles, S. 93 bis 104, 1983, WO 93/06164, WO 95/09895, WO 92/21315, Phys. Rev. B 27, 985 (1983), für  $\text{Si}_{0,8}\text{Ge}_{0,2}$ : E. Schmidt, Phys. Stat. Sol., 27, 57 (1968), für  $\text{TiO}_2$  (Rutil) in "Handbook of Optical Constants of Solids I" von E.D. Palik, Academic Press, 1985, S. 795, und für TiN: Surface Science 251, 200 (1991). Die Schichtdicke  $z$  beträgt für alle durchgeführten Berechnungen  $z = 1 \text{ mm}$ .

Fig. 1 gibt ein Beispiel für die UV-Schutzeigenschaften von kristallinen isolierten Siliciumteilchen wieder (Vergleich). Es wurde die Optische Dichte eines UV-Lichtabsorbers, bestehend aus kristallinem Silicium als Funktion der Wellenlänge für Teilchendurchmesser von 20 nm (4), 30 nm (3), 40 nm (2) und 50 nm (1) berechnet. Die Partikelkonzentration betrug  $c = 0,25 \text{ g/L}$ . Man erkennt, daß grundsätzlich alle Partikel mit einer Größe von weniger als 50 nm UV-Licht abschirmen. Insbesondere bei Partikelgrößen von 30 nm bis 50 nm wird selbst bei geringen Konzentrationen neben dem Licht des UVB Bereichs auch das des UVA-Bereichs sehr effektiv absorbiert, so daß darunterliegendes Material wirksam geschützt wird. So liegt beispielsweise die Transmission von 40 nm großen Partikeln bei einer Wellenlänge von  $\lambda = 400 \text{ nm}$  bei 70 % und bei  $\lambda = 350 \text{ nm}$  bei 1,5 %. Durch Erhöhung der Konzentration lassen sich leicht sehr hohe Lichtschutzfaktoren auch für Partikel mit einem kleineren mittleren Durchmesser erreichen, um geringfügige Streuanteile weiter zu verringern. Zum Vergleich wurde auch das Extinktionsspektrum von Rutil- $\text{TiO}_2$ -Partikeln mit einem Durchmesser von 20 nm in der gleichen Konzentration berechnet. Insbesondere im UVA-Bereich bleibt  $\text{TiO}_2$  deutlich hinter den lichtabsorbierenden Eigenschaften des Siliciums zurück. Um die gleiche Schutzwirkung zu erzielen, muß die Konzentration an  $\text{TiO}_2$ -Partikeln um ein Vielfaches erhöht werden.

Fig. 2 zeigt die auf ein Einzelteilchen normierten Wirkungsquerschnitte  $Q$  für Absorption (1) und Streuung (2) als Funktion der Wellenlänge eines Agglomerats

aus reinen Silisiumteilchen, das aus 55 Primärteilchen (Si) mit einem Durchmesser von 20 nm besteht, die in zwei Schalen (wiederum aus reinem Silicium) um ein Zentralteilchen (aus Si) angeordnet sind. Für den normierten Wirkungsquerschnitt Q wurden folgende Gleichungen zugrunde gelegt:

5     im Falle der Absorption ((1) und (3))

$$Q = \frac{C_{\text{abs}}}{\frac{\pi d^2}{4}}$$

und im Falle der Streuung ((2) und (4))

$$Q = \frac{C_{\text{Streu}}}{\frac{\pi d^2}{4}}$$

10     mit der Maßgabe, daß  $C_{\text{ext}} = C_{\text{abs}} + C_{\text{Streu}}$  und  $C_{\text{ext}}$  gemäß Absorption and Scattering of Light by Small Particles, S. 93-104 (1983) und Applied Optics 32, 6173 (1993) berechnet wurde. Die Wirkungsquerschnitte für Absorption (aus Si) (3) und Streuung (4) eines erfindungsgemäßen UV-Lichtabsorbers der gleichen geometrischen Form sind ebenfalls in Fig. 2 wiedergegeben. Die hier berechneten Si-Teilchen haben einen Durchmesser von 20 nm und eine Hülle mit einer Dicke  
15     von 25 nm. Man sieht deutlich, daß die Lichtstreuung gegenüber der Absorption bei den unbeschichteten Teilchen wesentlich dominanter ist als bei den beschichteten Teilchen. Der erfindungsgemäße UV-Lichtabsorber bewirkt also eine deutlich verringerte Trübung der Matrix.

20     Gegenstand der Erfindung ist daher zudem die Verwendung der erfindungsgemäßen UV-Lichtabsorber zum UV-Lichtschutz in Kunststoffen, Farben, Lacken, Glas oder Beschichtungen, als Selbstschutz oder zum Schutz eines darunterliegenden oder noch darin befindlichen UV-lichtempfindlichen Materials, in Holzschutzmitteln und/oder in Kosmetika.

25     Die Einarbeitung oder das Aufbringen auf das zu schützende Material kann nach gängigen Methoden erfolgen (siehe WO 95/09 895, WO 92/21 315 und EP-A 628 303).

**Patentansprüche**

1. UV-Lichtabsorber, dadurch gekennzeichnet, daß diese überwiegend Partikel aus Silicium und/oder aus festen Verbindungen, in denen Silicium im stöchiometrischen Überschuß vorliegt, mit einem mittleren Durchmesser von kleiner als 120 nm, enthalten, wobei diese Partikel zusätzlich von einer Oxidschicht mit einer Dicke von 1 nm bis 300 nm umgeben sind.  
5
2. UV-Lichtabsorber nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die festen Verbindungen, in denen Silicium im stöchiometrischen Überschuß vorliegt, Verbindungen der Formel  $\text{Si}_x\text{Z}_{1-x}$  mit  $0,5 < x \leq 1$  und  $Z = \text{C, N, O, Ge, Ca, Ba und/oder Sr}$  sind.  
10
3. UV-Lichtabsorber nach einem der Ansprüche 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß die Partikel kugelförmig sind.
4. UV-Lichtabsorber nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß die festen Verbindungen, in denen Silicium im stöchiometrischen Überschuß vorliegt, eine Kern-Hüllen-Struktur aufweisen.  
15
5. UV-Lichtabsorber nach Anspruch 4, dadurch gekennzeichnet, daß dieser aus einem Kern aus Titannitrid und einer Hülle aus Silicium besteht, wobei der Silicium-Volumenanteil mindestens 30 % je Partikel ist.
- 20 6. UV-Lichtabsorber nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß diese Partikel eine Größenverteilung mit einer maximalen Halbwertsbreite von 40 nm aufweisen.
7. UV-Lichtabsorber nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß diese zusätzlich Partikel aus Oxiden und/oder Nitriden von Metallen enthält, die im roten Spektralbereich von  $600 \text{ nm} < \lambda < 700 \text{ nm}$  stärker absorbieren als im blau-grünen Spektralbereich von  $400 \text{ nm} < \lambda < 550 \text{ nm}$ .  
25
8. UV-Lichtabsorber nach Anspruch 7, dadurch gekennzeichnet, daß die zusätzlichen Partikel aus Titannitrid, mit einem mittleren Partikeldurchmesser

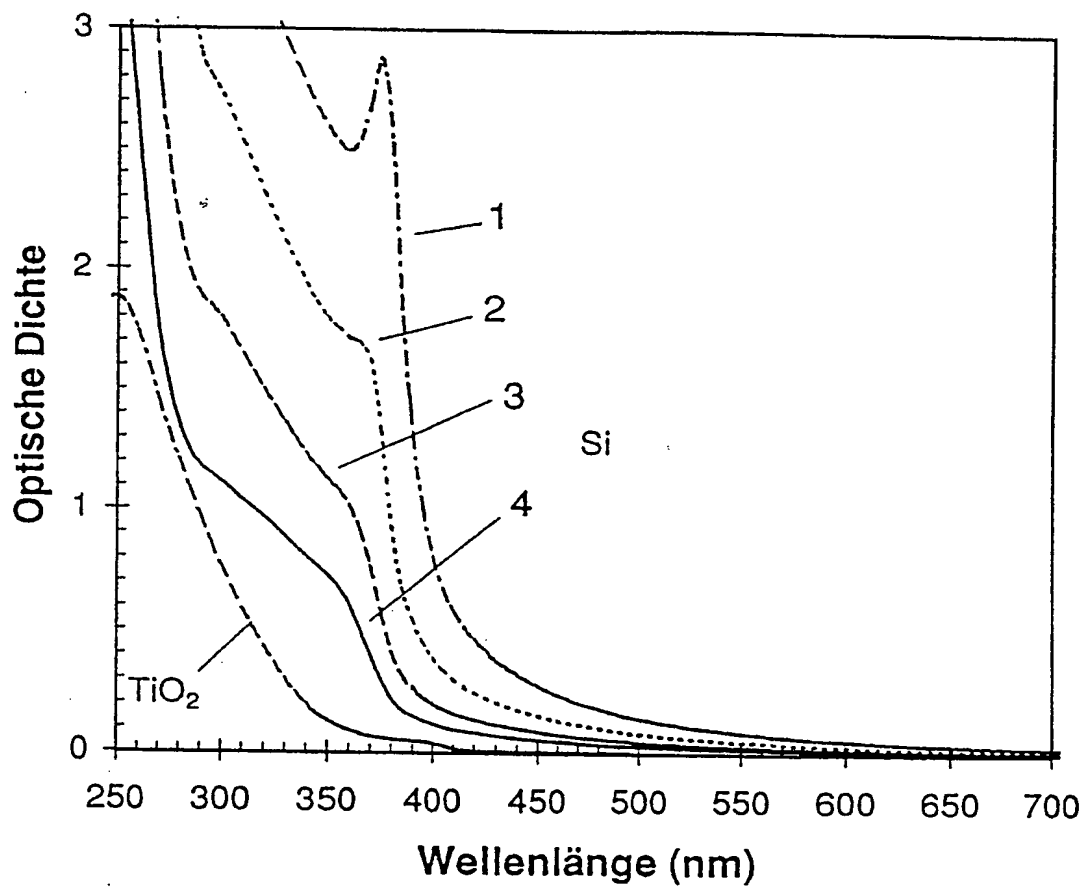
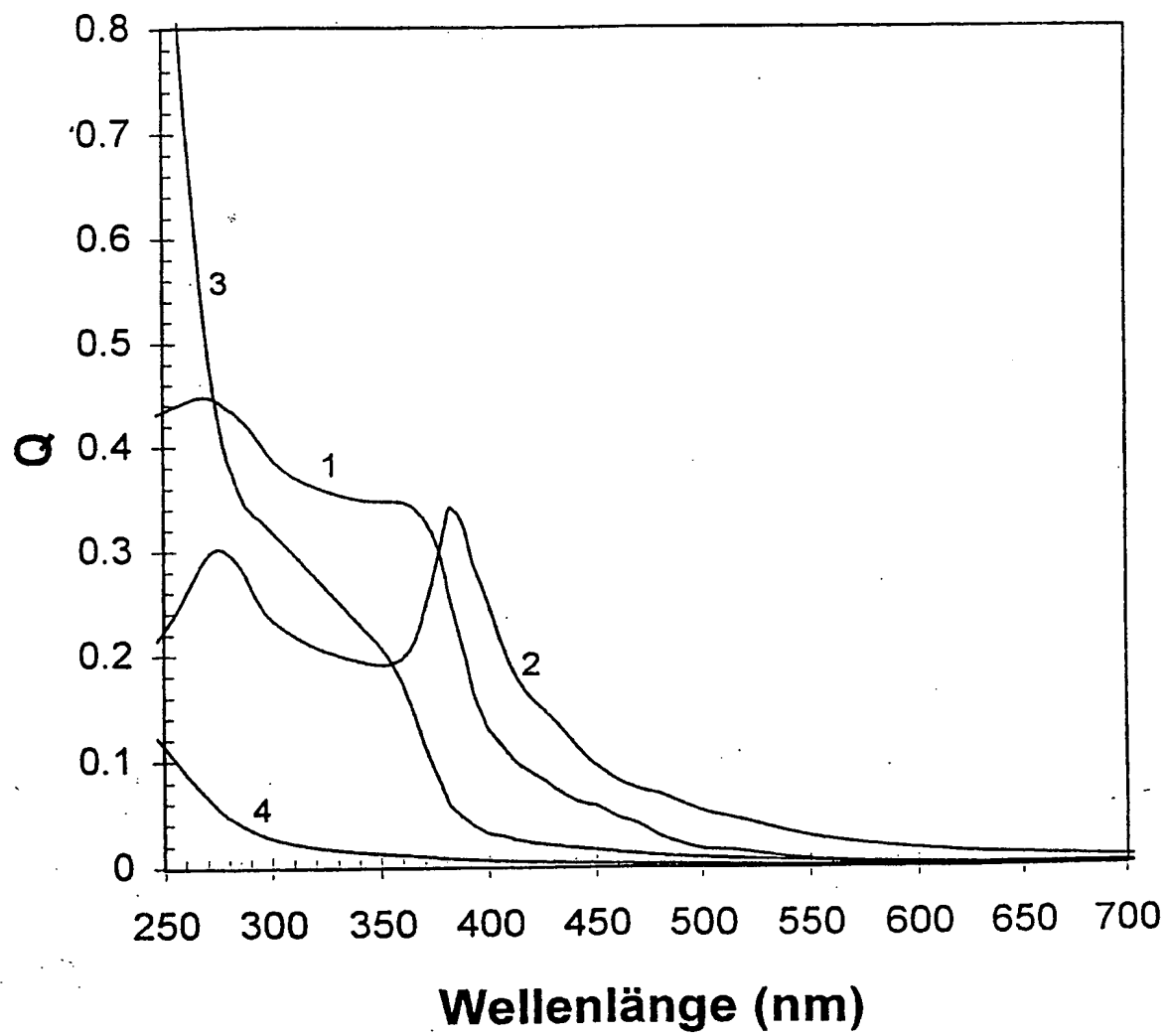
Fig. 1<sup>1/2</sup>

Fig. 2



# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No  
PCT/EP 97/06066

**A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER**  
IPC 6 C09C1/28 C08K9/02

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

**B. FIELDS SEARCHED**

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 6 C09C C08K

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

**C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT**

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	DE 42 14 719 A (STARCK H C GMBH CO KG) 11 November 1993 cited in the application see column 6, line 63 - column 7, line 6 ---	1-13
Y	GB 2 242 420 A (TIOXIDE GROUP PLC) 2 October 1991 see claims 1-8 ---	1-13
A	EP 0 393 857 A (TIOXIDE GROUP PLC) 24 October 1990 see claims 1-13 -----	1-13

☐ Further documents are listed in the continuation of box C.

☒ Patent family members are listed in annex.

\* Special categories of cited documents :

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier document but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

19 March 1998

Date of mailing of the international search report

26/03/1998

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,  
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Siemens, T

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

Internal Application No

PCT/EP 97/06066

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
DE 4214719 A	11-11-93	IL 105592 A	05-12-96
		JP 6049514 A	22-02-94
		SE 9301466 A	05-11-93
		US 5472477 A	05-12-95
GB 2242420 A	02-10-91	NONE	
EP 0393857 A	24-10-90	AU 625765 B	16-07-92
		AU 5296490 A	25-10-90
		CA 2013224 A	20-10-90
		JP 2296726 A	07-12-90

# INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internat. des Aktenzeichen

PCT/EP 97/06066

**A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES**  
IPK 6 C09C1/28 C08K9/02

Nach der internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

## B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)

IPK 6 C09C C08K

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

## C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
Y	DE 42 14 719 A (STARCK H C GMBH CO KG) 11. November 1993 in der Anmeldung erwähnt siehe Spalte 6, Zeile 63 - Spalte 7, Zeile 6	1-13
Y	GB 2 242 420 A (TIOXIDE GROUP PLC) 2. Oktober 1991 siehe Ansprüche 1-8	1-13
A	EP 0 393 857 A (TIOXIDE GROUP PLC) 24. Oktober 1990 siehe Ansprüche 1-13	1-13



Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen



Siehe Anhang Patentfamilie

\* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

"A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

"E" älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

"L" Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

"O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

"P" Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

"T" Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

"X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden

"Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

"&" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

19. März 1998

Absenddatum des internationalen Recherchenberichts

26/03/1998

Name und Postanschrift der internationalen Recherchenbehörde  
Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,  
Fax: (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Siemens, T



# INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internat. Aktenzeichen

PCT/EP 97/06066

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
DE 4214719 A	11-11-93	IL 105592 A	05-12-96
		JP 6049514 A	22-02-94
		SE 9301466 A	05-11-93
		US 5472477 A	05-12-95
GB 2242420 A	02-10-91	KEINE	
EP 0393857 A	24-10-90	AU 625765 B	16-07-92
		AU 5296490 A	25-10-90
		CA 2013224 A	20-10-90
		JP 2296726 A	07-12-90